

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-166872

(43)公開日 平成9年(1997)6月24日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
B 4 1 M 5/26			7/20	5 0 5
G 0 3 F 7/20	5 0 5		7/26	5 1 1
7/26	5 1 1		7/36	
7/36			H 0 5 K 3/00	F
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 21 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-341349

(22)出願日 平成7年(1995)12月27日

(31)優先権主張番号 特願平6-325144

(32)優先日 平6(1994)12月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平7-50065

(32)優先日 平7(1995)3月9日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平7-263746

(32)優先日 平7(1995)10月12日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 相澤 和佳奈

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 画像形成材料、画像形成方法、およびプリント配線板の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 レーザー直接描画法を用いて高い解像性を有する画像を容易に得ることが可能な画像形成材料および画像形成方法を提供するとともに、ファインパターンを有し、かつ非貫通孔および／または貫通孔を有するプリント配線板を容易かつ確実に製造する方法を提供する。

【解決手段】 基材上に光吸収層を形成し、該光吸収層をレーザーを照射することにより除去して、高解像性を有する画像を得る。この方法は、印刷版やプリント配線板製造方法に応用することができる。画像の膜厚を調製するために、光吸収層の下にアルカリ可溶層を設けても良い。さらに、作業環境を良好にするために、光吸収層に対向して転写層を設けて、除去された光吸収層を吸着させることもできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設けたことを特徴とする画像形成材料。

【請求項2】 基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、かつ該光吸収層に対向して近接する転写層を設けたことを特徴とする画像形成材料。

【請求項3】 基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設けた画像形成材料の該光吸収層における不要部分をレーザーを照射することにより除去し、次いで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、かつ該光吸収層に対向して近接する転写層を設けた画像形成材料に、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去し、次いで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 絶縁性基板の少なくとも片面に導電層を設けた基板の該導電層上に回路部に相当するエッチングレジスト層を形成した後、該エッチングレジスト層で被覆されていない導電層をエッチング除去し、かつ場合に  
20 応じて残存するエッチングレジスト層を除去するプリント配線板の製造方法において、導電層上に光吸収層を形成した後、非回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去してエッチングレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項6】 絶縁性基板の少なくとも片面に導電層を設けた基板の該導電層上に回路部に相当するエッチングレジスト層を形成した後、該エッチングレジスト層で被覆されていない導電層をエッチング除去し、かつ場合に  
30 応じて残存するエッチングレジスト層を除去するプリント配線板の製造方法において、導電層上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、非回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去し、次いで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去してエッチングレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項7】 絶縁性基板に非回路部に相当するめっきレジスト層を形成した後、該めっきレジスト層で被覆されていない絶縁性基板上に導電層を形成し、かつ場合に  
40 応じて残存するめっきレジスト層を除去するプリント配線板の製造方法において、絶縁性基板上に光吸収層を形成した後、回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去してめっきレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項8】 絶縁性基板に非回路部に相当するめっきレジスト層を形成した後、該めっきレジスト層で被覆されていない絶縁性基板上に導電層を形成し、かつ場合に  
50 応じて残存するめっきレジスト層を除去するプリント配

線板の製造方法において、絶縁性基板上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去し、次いで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去してめっきレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項9】 光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする請求項5、6、7、または8記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項10】 光吸収層が電着法で形成されたことを特徴とする請求項1または2記載の画像形成材料。

【請求項11】 光吸収層を電着法で形成することを特徴とする請求項3または4記載の画像形成方法。

【請求項12】 光吸収層を電着法で形成することを特徴とする請求項5または6記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項13】 光吸収層を電着法で形成し、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする請求項5または6記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項14】 アルカリ可溶層が電着法で形成されたことを特徴とする請求項1または2記載の画像形成材料。

【請求項15】 アルカリ可溶層を電着法で形成することを特徴とする請求項3または4記載の画像形成方法。

【請求項16】 アルカリ可溶層を電着法で形成することを特徴とする請求項6記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項17】 アルカリ可溶層を電着法で形成し、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする請求項6記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項18】 光吸収層をロールコート法で形成することを特徴とする請求項7または8記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項19】 光吸収層をロールコート法で形成し、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする請求項7または8記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項20】 光吸収層がレーザーの波長領域に吸収波長を有する染料または顔料を含有する請求項1、2、10、または14記載の画像形成材料。

【請求項21】 光吸収層がレーザーの波長領域に吸収波長を有する染料または顔料を含有する請求項3、4、11、または15記載の画像形成方法。

【請求項22】 光吸収層がレーザーの波長領域に吸収波長を有する染料または顔料を含有する請求項5、6、7、8、9、12、13、16、17、18、または19記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項23】 光吸収層がアルカリ可溶である請求項5記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項24】 光吸収層がアルカリ可溶であり、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザー光を照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層と共に剥離除去することを特徴とする請求項5記載のプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、画像形成材料、画像形成方法、およびプリント配線板の製造方法に関する。より詳しくは、高解像性の画像を形成することが可能な画像形成材料および画像形成方法であって、例えばプリント配線板等の電子回路を製造する場合のレジスト層や印刷版のインク受理部となりうる画像形成材料、および該画像形成材料を用いた画像形成方法と、高解像性を有するエッチングレジスト層またはめっきレジスト層を使用したプリント配線板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にプリント配線板等の電子回路は、絶縁性基板の少なくとも片面に導電層を形成した積層板の導電層上に耐食性のエッチングレジスト層を設けた後、露出している導電層をエッチング除去するサブトラクティブ法か、絶縁性基板上にめっきレジスト層を形成した後、金属めっき処理等でめっきレジスト層被覆部以外の絶縁性基板上に導電層を形成するアディティブ法で製造される。また、印刷版は紙、アルミニウム板、亜鉛板等の親水化処理を施した基材上にインク受理層を設けて作製する。

【0003】電子回路製造時のエッチングレジスト層またはめっきレジスト層と印刷版のインク受理部は、フォトポリマーや電子写真感光体等の感光材料を用いて作製される。

【0004】フォトポリマーを用いた場合には、積層板、絶縁性基板、紙等の基材上にフォトポリマーを塗布した後、光を照射することによりフォトポリマーに化学変化を生じさせる。この化学変化には2種類あり、光が照射された部分が重合・硬化して、現像液に対して不溶性となるネガ型と、逆に光が照射された部分の官能基が変化して現像液に対して可溶性となるポジ型に分けられる。何れの場合にも、現像後に残存している現像液不溶性のフォトポリマーが、エッチングレジスト層、めっきレジスト層やインク受理層となる。

【0005】電子写真感光体を用いた場合には、基材上に電子写真感光体を塗布した後、その表面を暗中で一様に帯電させ、次いで露光を行って、非画像部または画像部の帯電荷を消失させた後、帯電したトナーを用いてトナー現像を行い、帯電部もしくは非帯電部にトナー画像を形成する。続いて、トナー画像部以外の電子写真感光体を除去して、エッチングレジスト層、めっきレジスト層やインク受理層とする。

【0006】フォトポリマーまたは帯電された電子写真感光体を露光する方法としては、従来マスクを介して、紫外光または白色光を使用した密着露光法を行うのが主流であったが、プリント配線板等の電子回路のファインパターン化、短期納品化、印刷版の短時間製造化が要求される中で、コンピューターから直接データを露光装置に送信するコンピューター・トゥ・プレートに対応したレーザー直接描画法への移行が図られている。

【0007】レーザー直接描画法への対応は、フォトポリマーおよび電子写真法の両方で進められている。特に、電子写真法では、特開昭63-129968号、特開平6-112627号公報等に記載されているように、光導電性化合物の種類、使用するレーザーの波長にもよるが、数 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ という低出力で、露光を行うことが可能である。これに対し、フォトポリマーの場合は光化学反応を伴うために大光量が必要となり、装置の能力、コストが追従していないといった問題が生じてはいるものの、数 $\sim$ 数百 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ での露光による画像形成が可能となっている。

【0008】フォトポリマーと電子写真法のどちらにおいても、露光後に不要部分の感光材料を現像液を用いて溶解除去するが、厚み方向の現像が進むと同時に、横方向の現像も進行し、現像後に残存するフォトポリマーや、電子写真感光体とトナー画像で形成される画像の断面形状が台形となるサイドエッチング現象が起り、画像解像性を低下させる。特に、アディティブ法によるプリント配線板等の電子回路の製造においては、金属めっき法により形成する回路部の導電層の厚みを大きくしたい場合にめっきレジスト層の厚みもそれに応じて厚くしなければならない。したがって、よりサイドエッチング現象が進行し電子回路のファインパターン化を阻害することがあった。

【0009】ところで、プリント配線板等の電子回路のファインパターン化に対応するためには、貫通孔および/または非貫通孔を有する多層板が必要不可欠である。例えば、多層プリント配線板をサブトラクティブ法で作製する場合には、非貫通孔および/または貫通孔を有する絶縁性基板の孔内を含む表面に導電層を形成してなる基板の、回路部に相当する導電層部分をエッチングレジスト層で保護し、不要部分の導電層をエッチング処理する。この際、孔内の導電層上にレジスト層を確実に形成することが必須である。

【0010】ポジ型のフォトリソを用いた場合では、塗布工程で孔内に完全にエッチングレジスト層を形成することができれば、孔内の導電層を保護することが可能となる。ネガ型フォトリソでは、予め孔内に塗布されたフォトリソに対して拡散光、散乱光等を利用した特殊な露光機で光をあてなければならない。そのほか、フォトリソをフィルム状にしたドライフィルムフォトリソで、孔に蓋をするテンディング法があるが、後工程である現像工程や、エッチング工程でドライフィルムレジストが剥離してしまうことがあり、孔内の導電層を保護できないばかりか、孔以外の部分の回路が断線してしまうこともあった。

【0011】電子写真法では、トナー層を孔内に設けることで孔内部導電層の保護を行うことができる。特公平3-35518号公報には、電子写真感光体上の帯電荷と逆極性のトナーを用いる正現像法でトナー層を形成する方法が提案されている。この方法では、孔内に電子写真感光体を設け、かつこの上に帯電荷がトナー現像を行うまで残存していなければならない。このため、帯電工程で孔内部の電子写真感光体を均一に帯電させる必要がある。しかしながら、孔のアスペクト比（＝孔長／孔径）が大きい場合には、孔奥部（孔中心部壁面）には帯電荷が発生せず、トナーが付着せず、エッチング工程時に孔内の導電層が除去されてしまうことがあった。

【0012】さらに、特開平6-112627号公報には、電子写真感光体の帯電荷と同極性のトナーを用いる反転現像法によるトナー画像作製方法が開示されている。この方法では、孔内を帯電させる必要はないが、逆に孔内の帯電荷が完全に消失していなければならない。孔のアスペクト比が小さい場合や、アスペクト比が大きい場合でも孔径が大きい場合には、孔内の入口付近の電子写真感光体が帯電工程で帯電してしまい、ネガ型フォトリソの場合と同様に孔内部を露光する必要が生じていた。

【0013】これとは逆にアディティブ法によって、多層構造のプリント配線板を製造する場合には、非貫通孔および／または貫通孔を有する絶縁性基板の非回路部に相当する部分をめっきレジスト層で保護し、金属めっき処理等を利用して回路部の導電層の作製を行う。孔内に導電層を形成するためには、めっきレジスト層が全然無い状態を形成しなければならない。

【0014】したがって、サブトラクティブ法とは逆にポジ型のフォトリソを用いた場合に拡散光等を利用した孔内部の露光が必要となる。電子写真法では、正現像法の場合には、孔内の電子写真感光体上に帯電荷が無い状態が必要となるので、孔のアスペクト比が小さい場合や孔径が大きい場合に、孔の入口付近が帯電されるために、内部露光の必要性が生じるという欠点があった。また、反転現像法では、孔内の電子写真感光体が均一に帯電した状態が必要となり、アスペクト比の大きい孔で

は、トナーが付着してしまい、導電層が均一に孔内の絶縁性基板上に形成されない場合があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、レーザー直接描画法を用いて高い解像性を有する画像を容易に得ることが可能な画像形成材料および画像形成方法を提供することにある。また、プリント配線板の製造方法において、高解像性を有するエッチングレジスト層またはめっきレジスト層を作製する方法を提供すると共に、多層構造のプリント配線板を製造する際に問題となっている非貫通孔および／または貫通孔を容易かつ確実に製造する方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、次の発明を見出し上記課題を解決するに至った。

【0017】（１）基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設けたことを特徴とする画像形成材料。

【0018】（２）基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、かつ該光吸収層に対向して近接する転写層を設けたことを特徴とする画像形成材料。

【0019】（３）基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設けた画像形成材料の該光吸収層における不要部分にレーザーを照射により除去し、次いで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去することを特徴とする画像形成方法。

【0020】（４）基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、かつ該光吸収層に対向して近接する転写層を設けた画像形成材料に、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去し、次いで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去することを特徴とする画像形成方法。

【0021】（５）絶縁性基板の少なくとも片面に導電層を設けた基板の該導電層上に回路部に相当するエッチングレジスト層を形成した後、該レジスト層で被覆されていない導電層をエッチング除去し、かつ場合に応じて残存するエッチングレジスト層を除去するプリント配線板の製造方法において、導電層上に光吸収層を形成した後、非回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去してエッチングレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0022】（６）絶縁性基板の少なくとも片面に導電層を設けた基板の該導電層上に回路部に相当するエッチングレジスト層を形成した後、該エッチングレジスト層で被覆されていない導電層をエッチング除去し、かつ場合に応じて残存するエッチングレジスト層を除去するプリント配線板の製造方法において、導電層上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、非回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去し、次いで露

出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去してエッチングレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0023】(7) 絶縁性基板に非回路部に相当するめっきレジスト層を形成した後、該めっきレジスト層で被覆されていない絶縁性基板上に導電層を形成し、かつ場合に応じて残存するめっきレジスト層を除去するプリント配線板の製造方法において、絶縁性基板上に光吸収層を形成した後、回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去してめっきレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0024】(8) 絶縁性基板に非回路部に相当するめっきレジスト層を形成した後、該めっきレジスト層で被覆されていない絶縁性基板上に導電層を形成し、かつ場合に応じて残存するめっきレジスト層を除去するプリント配線板の製造方法において、絶縁性基板上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設け、回路部に相当する光吸収層をレーザーを照射することにより除去し、次いで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液にて除去してめっきレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0025】(9) 光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする上記(5)、(6)、(7)、または(8)記載のプリント配線板の製造方法。

【0026】(10) 光吸収層が電着法で形成されたことを特徴とする上記(1)または(2)記載の画像形成材料。

【0027】(11) 光吸収層を電着法で形成することを特徴とする上記(3)または(4)記載の画像形成方法。

【0028】(12) 光吸収層を電着法で形成することを特徴とする上記(5)または(6)記載のプリント配線板の製造方法。

【0029】(13) 光吸収層を電着法で形成し、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする上記(5)または(6)記載のプリント配線板の製造方法。

【0030】(14) アルカリ可溶層が電着法で形成されたことを特徴とする上記(1)または(2)記載の画像形成材料。

【0031】(15) アルカリ可溶層が電着法で形成されたことを特徴とする上記(3)または(4)記載の画像形成方法。

【0032】(16) アルカリ可溶層を電着法で形成することを特徴とする上記(6)記載のプリント配線板の

製造方法。

【0033】(17) アルカリ可溶層を電着法で形成し、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする上記(6)記載のプリント配線板の製造方法。

【0034】(18) 光吸収層をロールコート法で形成することを特徴とする上記(7)または(8)記載のプリント配線板の製造方法。

【0035】(19) 光吸収層をロールコート法で形成し、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去することを特徴とする上記(7)または(8)記載のプリント配線板の製造方法。

【0036】(20) 光吸収層がレーザーの波長領域に吸収波長を有する染料または顔料を含有する上記(1)、(2)、(10)または(14)記載の画像形成材料。

【0037】(21) 光吸収層がレーザーの波長領域に吸収波長を有する染料または顔料を含有する上記(3)、(4)、(11)または(15)記載の画像形成方法。

【0038】(22) 光吸収層がレーザーの波長領域に吸収波長を有する染料または顔料を含有する上記(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(12)、(13)、(16)、(17)、(18)または(19)記載のプリント配線板の製造方法。

【0039】(23) 光吸収層がアルカリ可溶である上記(5)記載のプリント配線板の製造方法。

(24) 光吸収層がアルカリ可溶であり、かつ光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザー光を照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層と共に剥離除去することを特徴とする上記(5)記載のプリント配線板の製造方法。

【0040】以下、本発明を図1から11をもとに詳細に説明する。図1は本発明の画像形成材料(1)の概念図である。基材1上にアルカリ可溶層2と光吸収層3をこの順で設けた構成となっている。また、図3は上記画像形成材料(1)を用いたレーザー直接描画法による本発明の画像形成方法(3)の概念図である。基材1上にアルカリ可溶層2と光吸収層3を順に設けた画像形成材料(図3(a))の該光吸収層3における不要部分をレーザーを照射すること(図3(b))により除去し(図3(c))、次いで露出したアルカリ可溶層2をアルカリ性液を用いて除去する(図3(d))。この画像形成材料(1)および画像形成方法(3)は、印刷版の製造、プリント配線板等の電子回路製造の際のレジスト層形成等に使用することができる。

【0041】図2は本発明の画像形成材料(2)の概念図である。基材1上にアルカリ可溶層2と光吸収層3を順に設け、かつ光吸収層3に対向して近接する転写層4を設けた構成となっている。図4は、上記画像形成材料(2)を用いたレーザー直接描画法による本発明の画像形成方法(4)の概念図である。基材1上にアルカリ可溶層2と光吸収層3を順に設け、かつ光吸収層3に対向して近接する転写層4を設けた画像形成材料(図4

(a))の該光吸収層3における不要部分をレーザーを照射すること(図4(b))により転写層4に転写させ(図4(c))、次いで転写層4とともに不要光吸収層3を除去し(図4(d))、次いで露出したアルカリ可溶層2をアルカリ性液を用いて除去する(図4

(e))。この画像形成材料(2)および画像形成方法(4)は、印刷版の製造、プリント配線板等の電子回路製造の際のレジスト層形成等に使用することができる。

【0042】本発明の他の発明であるプリント配線板の製造方法は、サブトラクティブ法を主体にしたものとアディティブ法を主体にしたものに大別される。図10の概念図を基にサブトラクティブ法を説明する。まず、絶縁性基板11の少なくとも片面に導電層12を設けた基板13(図10(a))の導電層12上に回路部に相当するエッチングレジスト層14を設ける(図10

(b))。次に、エッチングレジスト層14で被覆されていない導電層12をエッチング除去し(図10

(c))、さらに場合に応じてエッチングレジスト層14を除去して(図10(d))、絶縁性基板11上に導電層12からなる回路が形成される。

【0043】図5は、本発明のプリント配線板の製造方法(5)の概念図である。基板13(図5(a))の導電層12上に光吸収層3を形成する(図5(b))。次いで、レーザーを照射すること(図5(c))によって非回路部の光吸収層を除去し(図5(d))、残存する光吸収層3からなるエッチングレジスト層1Rを形成する。

【0044】図6は、本発明のプリント配線板の製造方法(6)の概念図である。基板13(図6(a))の導電層12上にアルカリ可溶層2および光吸収層3を順に設け(図6(b))、レーザーを照射すること(図6(c))によって非回路部の光吸収層3を除去する(図6(d))。次いで、露出したアルカリ可溶層2をアルカリ液によって除去し(図6(e))、残存するアルカリ可溶層2と光吸収層3からなるエッチングレジスト層2Rを形成する。

【0045】図11の概念図を基にアディティブ法を説明する。絶縁性基板11(図11(a))上に非回路部に相当するめっきレジスト層15を設ける(図11

(b))。次に、めっきレジスト層15で被覆されていない絶縁性基板11上に、金属めっき法等を利用して導電層16を形成し(図11(c))、さらに場合に応じ

てめっきレジスト層15を除去して(図11(d))、絶縁性基板11上に導電層16からなる回路が形成される。

【0046】図7は、本発明のプリント配線板の製造方法(7)の概念図である。絶縁性基板11(図7(a))上に光吸収層3を形成する(図7(b))。次いで、レーザーを照射すること(図7(c))によって回路部の光吸収層を除去し(図7(d))、残存する光吸収層3からなるめっきレジスト層3Rを形成する。

【0047】図8は、本発明のプリント配線板の製造方法(8)の概念図である。絶縁性基板11(図8(a))上にアルカリ可溶層2および光吸収層3を順に設け(図8(b))、レーザーを照射すること(図8(c))によって回路部の光吸収層3を除去する(図8(d))。次いで、露出したアルカリ可溶層2をアルカリ液によって除去し(図8(e))、残存するアルカリ可溶層2と光吸収層3からなるめっきレジスト層4Rを形成する。

【0048】本発明のプリント配線板の製造方法(9)では、本発明のプリント配線板の製造方法(5)、(6)、(7)、または(8)において、光吸収層に対向して近接している転写層を設け、転写層方向よりレーザーを照射して不要部分の光吸収層を転写層に転写させた後、転写層とともに剥離除去する。

【0049】図9は、本発明のプリント配線板の製造方法(9)の上記プリント配線板の製造方法(5)での実施態様を表す概念図である。基板13(図9(a))の導電層12上に光吸収層3を形成する(図9(b))。次いで、この光吸収層に対向し、かつ近接する転写層4を設け(図9(c))、転写層4方向よりレーザーを照射すること(図9(d))によって、不要部分の光吸収層3を転写層4へ転写させた後(図9(e))、転写層4とともに剥離除去し(図9(f))、残存する光吸収層3からなるエッチングレジスト層1R'を形成する。

【0050】本発明の画像形成材料および画像形成方法に係わる基材としては、例えば印刷版を製造する場合にはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンサルファイド等のプラスチック板、紙、アルミニウム板、亜鉛板、銅/アルミニウム板、銅/ステンレス板、クロム/銅板、クロム/銅/アルミニウム板、クロム/鉛/鉄板、クロム/銅/ステンレス板等の金属板を使用することができる。また、プリント配線板等の電子回路を製造する場合、サブトラクティブ法では、ガラス基材または紙基材にエポキシ樹脂またはフェノール樹脂等を含浸させた基板、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等の絶縁性基板の少なくとも片面に銅、アルミニウム、銀、鉄、金等の導電層を設けた積層板を使用することができる。これら積層板としては、「プリント回路技術便覧-第二版-」(社)プリント回路学会編、1993年発行、日刊工業新聞



社)記載のものを使用することができる。アディティブ法では、絶縁性基板、金属めっき用の触媒を表面に設けた絶縁性基板、少なくとも片表面に薄い導電層を設けた絶縁性基板を使用することができる。

【0051】本発明の画像形成材料、画像形成方法、およびプリント配線板の製造方法に係わる光吸収層は、樹脂成分を含有する。印刷版やプリント配線板の製造方法においては、現像工程、アルカリ処理工程、酸処理工程等がある。したがって、本発明に係わる光吸収層は、これらの工程で使用される有機液、アルカリ液、酸液に対して耐性を有している必要がある。このため、下記に挙げる樹脂のうちで、所望の性質を有する樹脂を単独または混合物として用いることができる。

【0052】本発明に係わる光吸収層における樹脂成分としては、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等で構成されるアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとエチレンまたは塩化ビニル等との共重合体、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアセタール樹脂、ポリスチレン、スチレンとブタジエン、(メタ)アクリル酸エステル等との共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびその塩化物、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、ビニル変性アルキッド樹脂、ゼラチン、セルロースエステル誘導体、ポリカーボネート、蠟等が挙げられる。これらの樹脂の重量平均分子量は5000~250000が好ましい。

【0053】光吸収層に使用される樹脂成分の多くは、紫外光領域に吸収波長を有するが、吸収能力が光吸収層の除去に不足する場合、レーザーの波長が樹脂の吸収波長と一致しない場合には、光吸収層に吸収剤として、レーザーの波長領域に吸収波長を有する染料、顔料、色素等を添加することができる。これらの添加物としては、例えば、カーボンブラック、シアニン、無金属または金属フタロシアニン、金属ジチオレン、アントラキノン等を使用することができる。これらの添加物は単独または混合物として使用することができる。

【0054】本発明における光吸収層の厚さは、薄いと機械的強度が不足して皮膜が脆弱になり、また逆に厚いとレーザーによる光吸収層の除去に余分なエネルギーが必要となる。本発明に係わる光吸収層の厚さは、0.50~20μmの範囲が好ましい。

【0055】本発明に係わる光吸収層は、樹脂成分と添加剤を適当な溶剤に溶解または分散して浸漬法、スピンコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、エアナイフ法、ブレードコート法、電着法等の塗布方法を用いて設けることができる。

【0056】本発明の画像形成材料、画像形成方法、およびプリント配線板の製造方法に係わるアルカリ可溶層

は、アルカリ液に対して可溶性であるほか、印刷版やプリント配線板等を製造する場合等には、前期のように有機液、酸液による処理工程があるので、各処理液に対して耐性を有している必要がある。本発明に係わるアルカリ可溶層に用いられる樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、スチレン/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリイミド、ポリエステル、ポリアミド等が挙げられる。これらの樹脂は単独または混合物として用いることができる。

【0057】本発明のアルカリ可溶層に用いる樹脂の重量平均分子量は、5000~250000が望ましい。分子量が5000未満であると自己皮膜性が劣り、一方分子量が25000を超えると、アルカリ液への溶解性が低下する。

【0058】本発明に係わるアルカリ可溶層は、樹脂成分と添加剤を適当な溶剤に溶解または分散して浸漬法、スピンコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、エアナイフ法、ブレードコート法、電着法等の塗布方法を用いて設けることができる。

【0059】本発明の画像形成材料(2)、画像形成方法(4)およびプリント配線板の製造方法(9)等に係わる転写層は、光吸収層に対向して置かれる。不要部分の光吸収層は、レーザーが照射されると転写層に移行し、転写層を剥離する際に共に除去されるようになっていく。レーザーが照射された光吸収層は、より低分子量の化合物となるほか、反応性を有する低分子量体、有害性物質となる場合があるので、これらを転写層に吸着または付着させて除去することは、作業環境の安全性が向上することになる。

【0060】本発明の画像形成材料(2)、画像形成方法(4)およびプリント配線板の製造方法(9)等に係わる転写層は、レーザーにより除去された光吸収層が吸着または付着し易い性質を有することが好ましい。また、レーザーは転写層を通して光吸収層に照射されるので、転写層はレーザーに対して透過性を有していなければならない。このような転写層用の材料としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル等のビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンやプロピレン等のオレフィンと他のビニル系単量体との共重合体、アイオノマー、セルロース誘導体等を用いることができる。

【0061】本発明の画像形成材料(2)、画像形成方法(4)およびプリント配線板の製造方法(9)等に係わる転写層は、光吸収層と密着もしくは近接していなければならない。光吸収層と転写層間距離は0~2mmが好ましい。また、不要な光吸収層が転写された後、転写層

は容易にレジスト層として使用する光吸収層から剥離されなければならない。光吸収層と転写層が密着している場合には、剥離が容易に行えるように、光吸収層と転写層間に低接着性もしくは低粘着性が存在する必要がある。このためには、光吸収層の除去および転写に悪影響を及ぼさない範囲で、光吸収層または転写層の表面に離型剤を塗布したり、または光吸収層または転写層に離型剤を配合することが好ましい。離型剤としては、シリコーンオイル、リン酸エステル系、あるいはフッ素系化合物等を用いることができる。

【0062】本発明の画像形成材料(2)、画像形成方法(4)およびプリント配線板の製造方法(9)等に係わる転写層は、不要の光吸収層とともに剥離除去するために必要な強度を有していなければならない。転写層を上述の材料を使用して所望の強度を有する厚みにしても良いが、光吸収層とは反対側に支持体層を設けることも可能である。しかしながら、レーザーがこの支持体層を通して光吸収層に照射されるので、この光吸収層はレーザーに対して透過性有していることが望ましい。支持体層としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、アイオノマー、ポリビニル樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂等の合成樹脂で形成されたフィルムや板、ガラス等を使用することができる。

【0063】本発明の画像形成材料(2)、画像形成方法(4)およびプリント配線板の製造方法(9)等に係わる転写層の厚さは、薄いとは十分な光吸収層の転写能力が得られない。厚い場合には、経済面で不利にはなるが、上述のように機械的強度が増すので取り扱いやすくなる。転写層の最小厚さは0.10μmが好ましい。

【0064】転写層を光吸収層上に設ける方法としては、予めシート状にした転写層を圧着する方法が有効である。転写層と光吸収層間の距離が0でない場合には、回路を形成するのに不要な部分に所望の距離と同厚さのスペーサーを挟んだりして調整する。また、転写層または光吸収層にシリコンピズ等を光吸収層の転写に悪影響を及ぼさない範囲で混入しておき、スペーサーとして使用することもできる。

【0065】本発明の画像形成方法およびプリント配線板の製造方法に係わるレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、窒素レーザー、Arレーザー、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、Krレーザー等の気体レーザー、液体(色素)レーザー、ルビーレーザー、Nd:YAGレーザー等の固体レーザー、GaAs/GaAlAs、InGaAsPレーザー等の半導体レーザー、KrFレーザー、XeClレーザー、XeFレーザー、Ar<sub>2</sub>等のエキシマレーザー等を使用することができる。

【0066】本発明の画像形成方法およびプリント配線板の製造方法(6)、(8)において、不要部分の光吸

収層を除去した後に、露出したアルカリ可溶層を除去するのに用いられるアルカリ液は、塩基性化合物を含有する。この塩基性化合物としては、例えば珪酸アルカリ金属塩、アルカリ金属水酸化物、磷酸および炭酸アルカリ金属およびアンモニウム塩等の無機塩基性化合物、エタノールアミン類、エチレンジアミン、プロパンジアミン類、トリエチレンテトラミン、モルホリン等の有機塩基性化合物等を用いることができる。上記塩基性化合物は単独または混合物として使用することができる。また、アルカリ液の溶媒としては、水を有利に用いることができる。

【0067】本発明の画像形成方法およびプリント配線板の製造方法においては、ファインパターン化に対応した多層構造のプリント配線板を製造することができる。多層構造のプリント配線板を製造する場合、サブトラクティブ法では、貫通孔および/または非貫通孔を有する絶縁性基板の外孔内を含む表面に導電層を設けた基板を使用する。貫通孔を有する基板は、主に絶縁性基板の少なくとも片面に導電層(第1の導電層)を設けた積層板に貫通孔を開け、次いで金属めっき処理を行って、孔内部分を含む積層板の表面にめっき導電層(第2の導電層)を形成したものを、基材または積層板として使用することができる。非貫通孔を有する基材または積層板は、上述の方法で作製した貫通孔を有する基板を張り合わせたり、ビルドアップ式の方法等で作製することができる。

【0068】アディティブ法の場合には、孔を作製した絶縁性基板、この孔を作製した絶縁性基板に金属めっき用の触媒を付着させたもの、孔を作製した絶縁性基板に薄膜の導電層を形成したもの等を使用することができる。

【0069】本発明のプリント配線板の製造方法(5)において、サブトラクティブ法で非貫通孔および/または貫通孔を有するプリント配線板を製造する場合には、孔内に金属めっき処理等により形成された第2の導電層をエッチング工程で保護しなければならない。したがって、孔内の第2の導電層上に光吸収層を設ける必要があり、該層の形成は電着法による層形成が好ましい。電着法は細孔や凹凸面への追従性に優れていて、孔内に均一かつ完全に光吸収層を形成することができる。

【0070】本発明の画像形成方法(3)、(4)およびプリント配線板の製造方法(6)等において、非貫通孔および/または貫通孔を有するプリント配線板を製造する場合にも、孔内に形成された第2の導電層をエッチング工程で保護しなければならない。この場合も孔内にアルカリ可溶層および光吸収層を有利に設けるために、電着法による層形成が好ましい。

【0071】本発明の画像形成方法(3)、(4)およびプリント配線板の製造方法(7)、(8)等において、アディティブ法で非貫通孔および/または貫通孔を有するプリント配線板を製造する場合には、孔内にめ



きレジスト層が形成されてはならない。孔内に光吸収層が形成されてしまうと、レーザーを照射して光吸収層を除去しなければならない。この孔内へのレーザー照射は非常に困難である。したがって、光吸収層をロールコート法により形成し、孔内に光吸収層を設けないことが好ましい。

【0072】サブトラクティブ法による本発明のプリント配線板の製造方法において、エッチングレジスト層を形成した後、非回路部の導電層をエッチング除去するには、「プリント回路技術便覧-第二版-」記載のエッチング装置、エッチング液等を使用することができる。エッチング液としては、導電層が銅の場合には、塩化第二鉄液、塩化第二銅液等を用いることができる。

【0073】アディティブ法による本発明のプリント配線板の製造方法において、めっきレジスト層を形成した後、回路部に相当する導電層を形成する方法としては、「表面実装技術」（1993年6月号、日刊工業新聞社発行）記載の無電解めっき-電気めっき工程、ダイレクトプレーティング（直接電気めっき）工程、無電解めっき工程等を使用することができる。

【0074】アディティブ法による本発明のプリント配線板の製造方法において、エッチング処理工程もしくは導電層形成処理工程終了後、エッチングレジスト層またはめっきレジスト層はそのまま存在していても良いが回路構成部品、チップ等の接続の際に不要となる場合が多い。このときは、アルカリ性液で処理することによりこれらを除去することができる。また、光吸収層のアルカリ性液への溶解性、分散性が低い場合には、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ブタノール、ジオキサンのような有機溶剤をアルカリ性液に混合することができ、場合によっては有機溶剤のみを使用する。

【0075】本発明のプリント配線板の製造方法（5）等において、上記のエッチングレジスト層の剥離工程を円滑に行うためには、光吸収層がアルカリ可溶であることが好ましい。特に、非貫通孔および／または貫通孔を有するプリント配線板を製造する際の、孔内のエッチングレジスト層を除去することが非常に容易となる。

【0076】

【作用】本発明の画像形成材料は、基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を順に設けた構造か、または基材上にアルカリ可溶層と光吸収層を設け、かつ光吸収層に対向して転写層を設けた新規な画像形成材料である。この画像形成材料を用いて画像を形成する場合には、レーザーを直接照射して光吸収層を分解除去するので、コンピューター・ツッ・プレートに対応することが可能である。また、本発明のプリント配線板の製造方法においても、レジスト層を形成する際の感光材料として光吸収層を用いるので、レーザー直接描画に対応することができ、高解像性を有するレジスト層を得ることが可能である。

【0077】レーザー照射による光吸収層の分解除去

は、液による現象で問題となっていたサイドエッチング現象を起こすことなく、壁面の垂直な画像を形成することができる。本発明の画像形成方法（3）、（4）およびプリント配線板の製造方法（6）、（8）等では、光吸収層をレーザーを照射することで露出したアルカリ可溶層をアルカリ液によって除去する工程があるために、サイドエッチング現象を完全に抑制することはできないが、例えば、アディティブ法によってプリント配線板を製造する場合等のめっきレジスト層は必要膜厚が大きい。この場合、完全に光吸収層のみでレジスト層を作製しようとすると、レーザーの必要エネルギーが大きくなりすぎるので、アルカリ可溶層が必要となる。光吸収層のレジスト層全体に占める割合を調整することで、サイドエッチング現象は最小限に抑えることが可能である。

【0078】本発明の画像形成方法（4）およびプリント配線板の製造方法（9）等では、レーザーを照射することにより分解除去された光吸収層が、光吸収層と対向して置かれている転写層に移行する。このレーザーによって分解された光吸収層は、低分子量体に分解されている成分があり、かつこの低分子量体は人体に対し有害であるものを有する。このような有害物質を周囲に揮散させることなく、迅速に転写層に付着、吸着させることで、良好な作業環境を提供することが可能となる。

【0079】本発明のプリント配線板の製造方法（5）等において、貫通孔および／または非貫通孔内の導電層を確実に保護するために、光吸収層からなるエッチングレジスト層を形成する必要がある。細孔内に容易に皮膜を形成することができる電着法によって光吸収層を作製することで、サブトラクティブ法により非貫通孔および／または貫通孔を有する多層プリント配線板を確実に製造することが可能である。

【0080】本発明の画像形成方法（3）、（4）およびプリント配線板の製造方法（6）等においても、アルカリ可溶層と光吸収層を電着法で形成することで、サブトラクティブ法により非貫通孔および／または貫通孔を有する多層プリント配線板を確実に製造することが可能である。

【0081】アディティブ法による本発明の画像形成方法（3）、（4）およびプリント配線板の製造方法

（7）、（8）等において、貫通孔および／または非貫通孔内に導電層を確実に形成するためには、光吸収層を孔内に形成してはならない。ロールコート層は、塗布液および塗布方法の条件によって孔内に皮膜を形成することなく、表面にのみ光吸収層を形成することができるので、ピンホール等の欠陥がない非貫通孔および／または貫通孔を有するプリント配線板を製造することができる。

【0082】本発明のプリント配線板の製造方法（5）等においては、光吸収層をアルカリ可溶にすることで、導電層のエッチング工程後のエッチングレジスト剥離工

程で、環境上問題となる有機溶剤を用いることなく、アルカリ性液のみで容易にエッチングレジスト層を除去することができる。したがって、回路実装等で問題となるレジスト層の残査を残すことがない。

【0083】本発明に係わる光吸収層には、レーザーの波長領域に吸収波長を有する染料または顔料を添加することで、より迅速かつ低出力のレーザーで光吸収層を分解除去することが可能である。

【0084】

【実施例】本発明の実施例をさらに具体的に詳説するが、本発明はその趣旨を超えない限り、下記実施例に限定されるものではない。

【0085】実施例1

基材の作製

JIS1050アルミニウムシートを60℃、10%NaOH水溶液に浸漬し、アルミニウム溶解量が6g/m<sup>2</sup>\*

\*<sup>2</sup>になる様にエッチングした。水洗後、30%硝酸水溶液に1分間浸漬して中和し、充分水洗した。その後、2.0%硝酸水溶液中で、25秒間電解粗面化を行ない、50℃、20%硫酸水溶液中に浸漬して表面を洗浄した後、水洗した。更に、20%硫酸水溶液中で陽極酸化処理を施して、水洗、乾燥することにより、印刷版用基材(1110×398mm)を作製した。

【0086】アルカリ可溶層および光吸収層の形成

上記印刷版用基材の表面処理面に表1の塗布液を用いて、カーテンコート法により塗布後、90℃で10分間乾燥させて、アルカリ可溶層(膜厚3.5μm)を得た。さらに、表2の塗布液を用いて、ロールコート法により塗布後、90℃で10分間乾燥させて、光吸収層(膜厚1.5μm)を得た。

【0087】

【表1】

組成物	重量部
メタクリル酸/メタクリル酸n-ブチルエステル共重合体 (重量比:1/1、重量平均分子量1.5万)	20
1,4-ジオキサン	180

【0088】

※ ※【表2】

組成物	重量部
ポリスチレン(重量平均分子量5万)	20
カーボンブラック	2
トルエン	178

【0089】レーザー照射による光吸収層の除去

光吸収層を形成した後、Nd:YAGレーザー(QUANTRONIX社製;MODEL 116)を非画像部に照射して不要な光吸収層を除去した。光吸収層の除去部の断面を顕微鏡で観察したところ、サイドエッチング現象等の解像性の低下は確認されなかった。

【0090】アルカリ可溶層の除去

非画像部の光吸収層を除去した後、2.0%炭酸ナトリウム溶液(温度35℃)を2.0kg/cm<sup>2</sup>でスプレーし、露出したアルカリ可溶層を除去した。アルカリ可溶層と光吸収層からなる画像を顕微鏡で観察したところ、片側約2μmのサイドエッチングが確認されたものの、画像部の欠落、非画像部の汚れ等の欠陥のない画像を得ることができた。

【0091】印刷

★

★上記方法で作製した、アルミ板上に画像を有する印刷版を用いて、オフセット印刷機(ハマダスター600CD)にて印刷を行なったところ、少なくとも8万枚までは印刷物に汚れの発生もなく良好な印刷物が得られた。

【0092】実施例2

光吸収層の形成

紙基材エポキシ樹脂基板の片面に銅箔を張り合わせた片面銅張積層板(松下電工(株)製、200×300×1.6mm、銅厚18μm)に、表3の組成を有するアルカリ可溶性光吸収層塗布液を用いて、バーコート法を行い、90℃で20分間熱風乾燥して、4.0μmの光吸収層を形成した。光吸収層の銅箔への接着性は良好であった。

【0093】

【表3】

組成物	重量部
メタクリル酸/メタクリル酸n-ブチルエステル/ アクリル酸n-ブチルエステル(重量比:1/2/2、 分子量2.2万)	20
1,3-ジオキソラン	180

【0094】レーザーによるエッチングレジスト層の作製

光吸収層を形成した後、エキシマレーザー(LAMBDA 50

A PHYSIK LASERTECHNIK LPX 100)を非回路部に照射して不要な光吸収層を除去した。得られたエッチングレジスト層は、線幅40μm

で、サイドエッチング等は確認されず、高い解像性を有していた。

#### 【0095】エッチングおよびエッチングレジスト層剥離

エッチングレジスト層を作製した後、45℃に加熱した市販の塩化第二鉄溶液を60秒間スプレー（スプレー圧 3.0 kg/cm<sup>2</sup>）し、露出した銅箔を除去した。続いて、35℃に加熱した2%炭酸ナトリウム溶液を、スプレー圧2.0 kg/cm<sup>2</sup>で30秒間スプレーし、エッチングレジスト層を除去して、プリント配線板を得た。このプリント配線板の銅配線パターンは30±1 μmで、途中断線、非回路部への銅層の残存等の欠陥は確認されなかった。

#### 【0096】比較例1

実施例2と同仕様の片面銅張積層板の銅箔にドライフィルムフォトレジスト（日本合成化学工業（株）、日合ALPHO 371Y40、厚さ40 μm）を熱圧着した。フォトマスク（パターン幅：40 μm）を用いて、紫外光による密着露光を行った後、30℃に加熱した1%炭酸ナトリウム溶液を用いて、現像を行った。サイドエッチング現象とドライフィルムフォトレジストの膜厚が大きいために生じる光散乱の影響により、得られたレジスト層のパターン幅は40±5 μmと、フォトマスクの画像を忠実に再現することができなかった。また、フォトマスクとドライフィルムフォトレジスト間のゴミが原因であるエッチングレジスト層の欠落およびピンホールが数カ所確認された。

【0097】実施例2と同様の方法で、露出した銅箔を＊

＊除去したところ、エッチングレジスト層が欠落した部分やピンホールがある部分の銅箔が除去されていた。続いて、35℃に加熱した2%炭酸ナトリウム溶液で処理した（スプレー圧 2.0 kg/cm<sup>2</sup>、40秒）が、ドライフィルムフォトレジストを除去することはできず、さらに強アルカリ性である50℃の3.0%水酸化ナトリウム溶液を用いることで（スプレー圧 2.0 kg/cm<sup>2</sup>、45秒）、完全に除去することができた。得られた銅配線パターンは、35±5.5 μmとサイドエッチングが大きく、回路の欠落等も確認された。

#### 【0098】実施例3

##### 貫通孔の作製と光吸収層の形成

紙基材エポキシ樹脂基板の両面に銅箔を張り合わせた両面銅張積層板（松下電工（株）製、200×300×1.6 mm、銅厚18 μm）に、0.4 mmφと0.6 mmφの貫通孔を100個ずつ開けた後、銅めっき処理（奥野製薬（株）、OPCプロセスM）を施し、貫通孔内部および銅箔表面に8 μmの銅めっき層を設けた。次いで、表4の組成を有する光吸収層用塗布液を用いて、電着法により塗布し、さらに120℃で25分間乾燥させて、貫通孔内部を含む銅めっき層上に厚さ4.0 μmのアルカリ可溶型光吸収層を形成した。電着法では、対極（負極）として上記銅張積層板と同面積の銅板（厚さ2 mm）を用い、室温（25℃）で100 mA/dm<sup>2</sup>の直流電流を45秒間印加した。

【0099】

【表4】

組 成 物	重量部
メタクリル酸／メタクリル酸n-ブチルエステル／ アクリル酸n-ブチルエステル（重量比：1／2／2、 分子量2.2万）	20
カーボンブラック	2
トリエチルアミン	1
ブチルセロソルブ	90
イオン交換水	90

#### 【0100】レーザーによるエッチングレジスト層の作製

光吸収層を形成した後、Nd：YAGレーザー（QUANTRONIX社製；MODEL 116）を非回路部に照射して不要な光吸収層を除去した。得られたエッチングレジスト層は、線幅40 μmで、サイドエッチング等は確認されず、高い解像性を有していた。また、貫通孔内部を顕微鏡で観察したところ、完全にエッチングレジスト層が残存していた。

#### 【0101】エッチングおよびエッチングレジスト層剥離

エッチングレジスト層を作製した後、実施例2と同様の方法で塩化第二鉄溶液で、露出した銅めっき層および銅箔を除去した。続いて、2%炭酸ナトリウム溶液をスプレーし、エッチングレジスト層を除去して、2層構造のプリント配線板を得た。このプリント配線板の銅配線パ

ターンは30±1 μmで、途中断線、非回路部への銅の残存等の欠陥は確認されなかった。また、スルーホール内部の銅も完全に保護されていた。

#### 【0102】実施例4

##### 貫通孔を有するプリント配線板製造用積層板の作製

紙基材エポキシ樹脂基板の両面に銅箔を張り合わせた両面銅張積層板（松下電工（株）製、200×300×1.6 mm、銅厚18 μm）に、0.4 mmφと0.6 mmφの貫通孔を100個ずつ開けた後、銅めっき処理（奥野製薬（株）、OPCプロセスM）を施し、貫通孔内部及び銅箔表面に8 μmの銅めっき層を設け、基材とした。

##### 【0103】アルカリ可溶層および光吸収層の形成

積層板の両表面に、表5記載の塗布液を用いて電着法により塗布後、120℃で15分間乾燥させて、アルカリ可溶層（膜厚3.5 μm）を得た。電着法では、対極

(負極)として基材と同面積の銅板(厚さ2mm)を用い、室温25℃で100mA/dm<sup>2</sup>の直流電圧を45秒間印加した。顕微鏡で貫通孔内部を観察したところ、貫通孔壁面にも均一なアルカリ可溶層が形成されて\*

\*いることが確認された。  
【0104】  
【表5】

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸n-ブチルエステル共重合体 (重量比:1/1、重量平均分子量2万)	20
1,4-ジオキサン	90
イオン交換水	90
トリエチルアミン	5

【0105】さらに、アルカリ可溶層形成後の基材を表6の組成を有する光吸収層塗布液に浸漬後、対極(正極)として基材1と同面積の厚さ2mmの銅板を用い、室温(25℃)で200Vの直流電流を45秒間印加し、電着法により光吸収層を形成した。90℃で5分間※

※乾燥させた後、顕微鏡で貫通孔内部を観察したところ、貫通孔壁面にも均一な光吸収層が形成されているのが確認された。光吸収層の膜厚は1.5μmであった。  
【0106】  
【表6】

組成物	重量部
ポリラウリルメタクリレート(平均分子量1.5万)	2
酢酸ビニル樹脂(平均分子量2.5万)	10
オクタデセン-無水マレイン酸ハーフアミド共重合体	0.1
と型無金属フタロシアニン	1
イソパラフィン系炭化水素(IP-G:EXXON製)	987

【0107】レーザー照射による光吸収層の除去  
光吸収層を形成した後、Nd:YAGレーザー(QUANTRONIX社製;MODEL 116)を非回路部に相当する光吸収層に照射、除去した。除去後の光吸収層の断面を顕微鏡で観察したところ、サイドエッチングは確認されなかった。

【0108】アルカリ可溶層の除去  
非回路部の光吸収層を除去した後、2.0%炭酸ナトリウム溶液(温度35℃)を2.0kg/cm<sup>2</sup>でスプレーし、露出したアルカリ可溶層を除去した。アルカリ可溶層と光吸収層からなるエッチングレジスト層を顕微鏡で観察したところ、片側約2μmのサイドエッチングはあったものの、画像部の欠落、非画像部の汚れ等の欠陥は確認されなかった。また、貫通孔内部を観察したところ、光吸収層が貫通孔壁面を覆っており、ピンホール等の欠陥は確認されなかった。

【0109】プリント配線板の製造  
光吸収層およびアルカリ可溶層の非回路部を除去したあと、市販の塩化第二鉄溶液(45℃)をスプレー圧3.0kg/cm<sup>2</sup>で60秒間スプレーし、非回路部の銅めっき層および銅箔を除去した。続いて35℃の3.0%水酸化ナトリウム溶液をスプレー圧3.0kg/cm<sup>2</sup>で1分間スプレーし、残存する光吸収層およびアルカリ可溶層を剥離した。得られたプリント配線板の銅回路★

★には、欠落は確認されなかった。また、貫通孔内部を顕微鏡で観察したところ、内部の銅は完全に残存しており、貫通孔等の欠陥は確認されなかった。

#### 【0110】実施例5

##### 絶縁性基板の調製

紙基材エポキシ樹脂板(200×300×1.6mm)に脱脂、コンディショナー処理(奥野製薬(株);OPC-380コンディクリーンM)を行った後、プレディッピング、キャタライジング、アクセラレーティング工程(奥野製薬(株);OPC-SAL M、OPC-80キャタリストM、OPC-555アクセラレーターM)を行い、金属パラジウムを両表面に析出させ、アディティブ法によるプリント配線板製造用絶縁性基板とした。

【0111】アルカリ可溶層および光吸収層の形成  
上記絶縁性基板の両面に表7の塗布液を用いて、カーテンコート法により塗布後、90℃で10分間乾燥させて、アルカリ可溶層(膜厚5.0μm)を得た。さらに、表2の塗布液を用いて、ロールコート法により塗布後、90℃で10分間乾燥させて、光吸収層(膜厚15μm)を得た。

#### 【0112】

【表7】

組成物	重量部
酢酸ビニル/クロトン酸共重合体 (重量比99/1、重量平均分子量3.0万)	20
1,4-ジオキサン	180

## 【0113】レーザー照射による光吸収層の除去

光吸収層を形成した後、Nd:YAGレーザー（QUANTRONIX社製；MODEL 116）を回路部に相当する光吸収層に照射し、除去した。光吸収層の除去部の断面を顕微鏡で観察したところ、サイドエッチング現象等の解像性の低下は確認されなかった。

## 【0114】アルカリ可溶層の除去

回路部の光吸収層を除去した後、2.0%炭酸ナトリウム溶液（温度35℃）を2.0kg/cm<sup>2</sup>でスプレーし、露出したアルカリ可溶層を除去した。アルカリ可溶層と光吸収層からなる画像を顕微鏡で観察したところ、片側約3.5μmのサイドエッチングが確認されたものの、画像部の欠落、非画像部の汚れ等の欠陥のない画像を得ることができた。

## 【0115】プリント配線板の製造

不要なアルカリ可溶層を除去した後、奥野製薬（株）OPC-750無電解銅めっき浴に25℃で1時間浸漬して、無電解銅めっきを行い、厚み約8μmの銅を基材の露出面上に析出させた。この後、3.0%水酸化ナトリウム溶液（40℃、スプレー圧1.0kg/cm<sup>2</sup>）をスプレーして、残存する光吸収層およびアルカリ可溶層を剥離した。得られたプリント配線板の銅回路には途中に欠落や、非回路部への銅の析出等の欠陥は確認されなかった。

## 【0116】比較例2

実施例5と同様の方法で金属バラジウムを両表面に析出\*

組成物	重量部
メタクリル酸/メタクリル酸n-ブチルエステル/メタクリル酸メチルエステル/アクリル酸n-ブチルエステル（単量体重量組成比2/3/2/3、重量分子量 2.3万）	15
カーボンブラック	5
1,3-ジオキソラン	180

## 【0120】転写層の形成

表9の組成を有する離型剤塗布液を用いて、厚さ1μmの離型剤層をロールコート法により片面塗布したPETフィルム（住友スリーエム（株）製、厚さ0.6mm）の離型剤層を塗布した側を光吸収層に向けて設置した ※

組成物	重量部
塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体樹脂（UC社製、VYHD）	20
アミノ変性シリコーン	0.2
エポキシ変性シリコーン	0.2
2-ブタノン	79.6

## 【0122】レーザーによるエッチングレジスト層の作製

転写層を形成した後、エキシマレーザー（LAMBDA PHYSIK LASERTECHNIK LPX100）を非回路部に照射した。次いで転写層とともに、不要な光吸収層を除去した。銅張積層板の銅箔上において、非回路部に光吸収層の残査は確認されなかった。残存する光吸収層で形成されたエッチングレジスト層は、

※させた紙基材エポキシ樹脂板の両表面に、ドライフィルムフォトリソ（日本合成化学工業（株）；日合ALPHO 371Y40、厚さ40μm）を熱圧着した。フォトリソを用いて、紫外光による密着露光を行った後、30℃に加熱した1%炭酸ナトリウム溶液を用いて、回路部に相当する部分のドライフィルムフォトリソを除去した。得られたレジスト画像の断面を顕微鏡で観察したところ、最大15μmのサイドエッチングが確認された。また、フォトリソとドライフィルムフォトリソ間に存在したゴミが原因であるピンホールが確認された。

【0117】この後、実施例5と同様の方法で無電解銅めっき処理とレジスト剥離処理を行ったところ、得られたプリント配線板には非回路部への銅の析出等の欠陥が確認された。

## 【0118】実施例6

## 基板への光吸収層の形成

紙基材エポキシ樹脂板の片面に銅箔を張り合わせた片面銅張積層板（松下電工（株）製、200×300×1.6mm、銅厚18μm）に、表8の組成を有する光吸収層塗布液を用いて、バーコート法によりアルカリ可溶型光吸収層を形成した。90℃で20分間乾燥させたところ、厚さ3.9μmのアルカリ可溶型光吸収層を形成することができた。

## 【0119】

## 【表8】

※後、1kg/cm<sup>2</sup>のロール圧で光吸収層と転写層を圧着した。

## 【0121】

## 【表9】

線幅40μmで、サイドエッチング等は確認されず、高い解像性を有していた。

## 【0123】エッチングおよびエッチングレジスト層剥離

エッチングレジスト層を作製した後、45℃に加熱した市販の塩化第二鉄溶液を60秒間スプレー（スプレー圧3.0kg/cm<sup>2</sup>）し、露出している銅箔を除去した。続いて、35℃に加熱した2%炭酸ナトリウム溶液

を、スプレー圧 $2.0\text{ kg/cm}^2$ で30秒間スプレーし、レジスト層を除去して、プリント配線板を得た。このプリント配線板の銅配線パターンは $40 \pm 1\text{ }\mu\text{m}$ で、途中断線、非回路部への銅の残存等の欠陥は確認されなかった。

#### 【0124】実施例7

##### 貫通孔の作製と光吸収層の形成

紙基材エポキシ樹脂基板の両面に銅箔を張り合わせた両面銅張積層板に、 $0.4\text{ mm}\phi$ と $0.6\text{ mm}\phi$ の貫通孔を100個ずつ開けた後、銅めっき処理（奥野製薬（株）、OPCプロセスM）を行い、貫通孔内部および銅箔表面に $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅めっき層を設けた。次いで、表4の組成を有する光吸収層用塗布液を用いて、電着法により塗布し、さらに $120^\circ\text{C}$ で25分間乾燥させて、貫通\*

組成物	重量部
塩化ポリプロピレン	15
フッ素樹脂（住友スリーエム（株）社製、THV-200G）	10
2-ブタノン	75

#### 【0127】レーザーによるエッチングレジスト層の作製

転写層を形成した後、Nd:YAGレーザー（QUANTRONIX社製、MODEL 116）を非回路部に照射して、不要な光吸収層を転写層に転写し、転写層を形成してあるガラス板を外して、除去した。得られたレジスト層は、線幅 $40\text{ }\mu\text{m}$ で、サイドエッチング現象は確認されず、高い解像性を有していた。また、貫通孔内部を顕微鏡で観察したところ、完全にレジスト層が残存していた。

#### 【0128】エッチングおよびエッチングレジスト層剥離

レジスト層を作製した後、実施例2と同様の方法で塩化第二鉄溶液で、露出した銅めっき層および銅箔を除去した。続いて、2%炭酸ナトリウム溶液をスプレーして、レジスト層を除去して、プリント配線板を得た。このプリント配線板の銅配線パターンは $40 \pm 1\text{ }\mu\text{m}$ で、途中断線、非回路部への残存等の欠陥は確認されなかった。また、貫通孔内部の銅も完全に保護されていた。

#### 【0129】比較例3

組成物	重量部
メタクリル酸/メタクリル酸ベンジルエステル/アクリル酸n-ブチルエステル共重合体（単量体重量組成比2/3/5、分子量2.5万）	25.0
γ型無金属フタロシアニン	5.0
1,3-ジオキサソラン	270

#### 【0131】トナー画像の作製

上記光導電層の表面を暗中で一様に接触帯電方式で $-280\text{ V}$ に帯電させた後、フラッドベッドプロッター（波長 $780\text{ nm}$ ）で線幅 $40\text{ }\mu\text{m}$ の画像の非回路部に相当する部分を露光し、静電潜像を得た。この後、正電荷ト

\* 孔内部を含む銅めっき層上に厚さ $4.0\text{ }\mu\text{m}$ のアルカリ可溶性光吸収層を形成した。電着法では、対極（負極）として上記銅張積層板と同面積の銅板を使い、室温（ $25^\circ\text{C}$ ）で $100\text{ mA/dm}^2$ の直流電流を45秒間印加した。

#### 【0125】転写層の作製

支持体（ガラス板；厚さ $0.2\text{ mm}$ ）の片面に表10の組成を有する塗液を用いてバーコート法により厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の転写層を作製した。この転写層を形成したガラス板を、転写層を光吸収層に向けて転写層と光吸収層間距離が $0.1\text{ mm}$ になるように設置した。

#### 【0126】

#### 【表10】

#### 20※ 貫通孔の作製と光導電層の作製

実施例7と同様に、 $0.4\text{ mm}\phi$ 、 $0.6\text{ mm}\phi$ の貫通孔を形成し、銅めっき層を形成した銅張積層板を、表11に示した塗布液を用いて塗布液に浸漬し、 $90^\circ\text{C}$ で20分間乾燥して、光導電層を作製した。得られた光導電層は銅層への接着性は良好で、膜厚は $5.5 \pm 3.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。この光導電層の静電特性を川口電機（株）製静電場測定器SP-428で測定したところ、コロナ電圧 $-6.0\text{ kV}$ 印加の下で、初期電位V。（帯電時の表面電位） $-280\text{ V}$ 、電荷保持率CR（暗中10秒間の電荷保持率）97.0%、感度 $E_{1/2}$ （ $21\text{ x}$ のタングステン光を当てた後、表面電位が半分になるまでの露光量） $3.121\text{ x}\cdot\text{sec.}$ 、残留電位（露光後7秒後の表面電位）V、 $-10\text{ V}$ と、良好であった。顕微鏡で観察したところ、 $0.6\text{ mm}\phi$ の貫通孔には光導電層が付着していたが、一部の $0.4\text{ mm}\phi$ の貫通孔にはホールの中央部に帯状の塗布不良部が観られた。

#### 【0130】

#### ※ 【表11】

ナー（三菱製紙（株）「LOM-EDIII」）を用いてトナー層を作製し、 $70^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させ、トナー層を熱定着させた。得られたトナー層は線幅 $40 \pm 3\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さ約 $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。貫通孔内部を顕微鏡で観察したところ、 $0.6\text{ mm}\phi$ の貫通孔にはトナー層が満遍なく



形成されていたが、0.4 mm φの貫通孔では、光導電層の内部分へのトナー層の付着が観られなかった。

#### 【0132】アルカリ溶出および導電層のエッチング

上記トナー層を形成した後、該トナー層をレジストとして比較例1でドライフィルムフォトレジスト、銅箔を除去したのと同じ方法で処理し、回路部以外の光導電層、銅箔および銅めっき層を除去した。続いて実施例7と同様に35℃に加熱した2%炭酸ナトリウム溶液で処理した（スプレー圧 2.0 kg/cm<sup>2</sup>、40秒）が、残存する光導電層とトナー層を除去することはできず、さらに強アルカリ性である50℃の3.0%水酸化ナトリウム溶液を用いることで（スプレー圧 2.0 kg/cm<sup>2</sup>、45秒）、完全に除去することができた。得られた銅配線パターン（線幅40 μm）は3 μm程度のサイドエッチングが確認された。また、貫通孔の断面を顕微鏡で観察したところ、トナー層が形成されていない貫通孔の銅めっき層がエッチング除去されていた。

#### 【0133】実施例8

#### 非貫通孔を有する多層プリント配線板における第1層の作製

##### 基板への光吸収層の形成

紙基材エポキシ樹脂板の両面に銅層を設けたプリント配線板用銅張積層板（三菱瓦斯化学（株）製；200×300×0.8 mm、銅層厚18 μm）の両面銅層上にニッケル層を無電解ニッケルめっき処理により形成した。この両面のニッケル層上に、表8の組成を有する塗布液を用いてロールコート法により光吸収層を形成した。90℃で20分間乾燥させたところ、厚さ4.1 μmの光吸収層を形成することができた。

#### 【0134】転写層の形成

上記光吸収層の片面に、表9の組成を有する塗布液を用いて厚さ1 μmの離型剤層を塗布した片面にPETフィルム（住友スリーエム（株）製、厚さ0.6 mm）を、離型剤層を塗布した面を光吸収層に向けて設置した後、1 kg/cm<sup>2</sup>のロール圧で光吸収層と転写層を圧着した。

#### 【0135】レーザーによるエッチングレジスト層の形成

転写層を形成した後、エキシマレーザー（LAMMBA PHYSIK LASERTECHNIK LPX 100）を非回路部に照射した。次いで転写層とともに、不要光吸収層を除去した。非回路部に光吸収層の残渣は確認されなかった。残存する光吸収層で形成された

エッチングレジスト層は、線幅約40 μmで、サイドエッチング等は確認されず、高い解像性を有していた。

#### 【0136】エッチングおよびエッチングレジスト層剥離

レジスト層を作製した後、45℃に加熱した市販の塩化第二鉄溶液を60秒間スプレーし（スプレー圧 3.0 kg/cm<sup>2</sup>）、露出しているニッケル層とその下の銅層を除去した。続いて、35℃に加熱した2.0%炭酸ナトリウム溶液を、スプレー圧2.0 kg/cm<sup>2</sup>で30秒間スプレーし、エッチングレジスト層を除去して、一面に銅層とニッケル層からなる配線パターンを有し、もう一面全面には銅層とニッケル層が完全に残存する絶縁性基板を得た。

#### 【0137】非貫通孔を有する多層プリント配線板の第2層の作製

##### 絶縁層の作製と非貫通孔の作製

上記の片面に銅層およびニッケル層からなる配線パターンを有する絶縁性基板の該配線パターン上に、表12の組成からなる絶縁性感光樹脂塗布液をカーテンコート法で塗布し、厚さ18 μmの絶縁性感光吸収層を形成した。この光吸収層に0.4 mm φの径を有する孔のフォトマスクを介して紫外光を露光して絶縁性感光吸収層を硬化した後、14.8℃の1,1,1-トリクロロエタンで現像して、非貫通孔に相当する部分の未硬化絶縁性感光吸収層を除去して、非貫通孔を200個形成した。次いで、感光性感光吸収層の光反応性を完全に消滅させるために、200℃で20分間処理して絶縁性感光吸収層の後硬化を行った。

【0138】次いで、銅めっき処理を行うために、まず絶縁性感光層の表面粗化を行った。無水クロム酸40重量部、濃硫酸20重量部、イオン交換水80重量部からなる表面処理液に上記の基板を浸漬した後、さらに塩酸、水酸化ナトリウム溶液に浸漬して、絶縁性感光吸収層の表面を粗化した。続いて、表面処理液によって第1層の銅配線が浸食されないように保護していたニッケル層をニッケル用エッチング液（メルテックス（株）製）で処理して除去した。さらに、無電解銅めっき-電解銅めっき処理（奥野製薬（株）製、OPCシステム）を行って、基板の表面に絶縁性感光吸収層および非貫通孔内に厚さ18 μmの銅めっき層を形成した。

#### 【0139】

【表12】

組成物	重量部
メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル共重合体（単量体重量組成比97／3、重量平均分子量7万）	50
トリメチルヘキサジイソシアネート／トリレンジイソシアネート／アクリル酸2-ヒドロキシエチル付加物（1／2／2）	50
ベンジルメチルケタール（チバ・ガイキー（株）、光重合開始剤）	6.0
2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチル）フェノール	0.1
ビクトリア・ピュア・ブルー（保土ヶ谷化学（株）製）	0.05
2-ブタノン	150

【0140】アルカリ可溶層および光吸収層の形成  
上記基板の両面の銅めっき層上に、電着法により表5の組成を有する塗布液を用いてアルカリ可溶層を形成した。120℃で15分間乾燥させたところ、膜厚3.5μmのアルカリ可溶層を得た。電着法では、対極（負極）として基板と同面積の銅板（厚さ2mm）を用い、室温（25℃）で100mA/dm<sup>2</sup>の直流電圧を45秒間印加した。次いで、電着法により表13の組成を有\*

10\*する塗布液を用いて光吸収層を形成した。90℃で10分間乾燥させたところ、厚さ5.3μmの光吸収層を形成することができた。電着法では、対極（正極）として基板と同面積の銅板（厚さ2mm）を用い、室温（25℃）で200Vの直流電圧を45秒間印加した。

【0141】

【表13】

組成物	重量部
ポリメタクリル酸ラウリル（分子量2.0万）	1.0
ポリ酢酸ビニルエマルジョン（分子量9.8万）	5.0
オクタデシルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体（単量体重量比3／1、無水マレイン酸加水分解率54%、重量平均分子量1.3万）	0.05
脂肪族炭化水素（出光石油化学（株）製、IPソルベント1620）	4000

#### 【0142】転写層の形成

PETフィルム（住友スリーエム（株）製、厚さ0.6mm）からなる転写層を基板の非貫通孔を有する側に設置して、1kg/cm<sup>2</sup>で圧着させた。

#### 【0143】レーザーによる光吸収層の除去とアルカリ可溶層の除去

転写層を形成した後、半導体レーザー（780nm）を非回路部に照射して、不要の光吸収層を転写層に転写して、転写層を共に剥離した。得られたエッチングレジスト層は線幅40μmで、サイドエッチング現象は確認されず、高い解像性を有していた。次いで、2.0%炭酸ナトリウム溶液（温度35℃）を2.0kg/cm<sup>2</sup>でスプレーし、露出したアルカリ可溶層を除去した。アルカリ可溶層と光吸収層からなるエッチングレジスト層を顕微鏡で観察したところ、片側約2μmのサイドエッチングはあったものの、画像部の欠落、非画像部の汚れ等の欠陥は確認されなかった。また、貫通孔内部を観察したところ、光吸収層が貫通孔壁面を覆っており、ピンホール等の欠陥は確認されなかった。

#### 【0144】エッチングおよびエッチングレジスト層剥※

#### ※離

レジスト層を作製した後、実施例2と同様の方法で塩化第二鉄溶液で、露出した銅めっき層をおよび銅箔を除去した。続いて、2%炭酸ナトリウム溶液をスプレーして、エッチングレジスト層を除去し、プリント配線板を得た。このプリント配線板の第2層の銅配線パターンの線幅は40±1μmで、途中断線、非回路部への銅の残存等の欠陥は確認されなかった。また、非貫通孔内部を顕微鏡で確認したところ、完全に銅めっき層が残存していた。

#### 【0145】実施例9

#### 基板への光吸収層の形成

紙基材エポキシ樹脂板の片面に銅箔を張り合わせた片面銅張積層板（松下電工（株）製、200×300×1.6mm、銅厚18μm）に、表14の組成を有する光吸収層塗布液を用いて、バーコート法により光吸収層を形成した。90℃で20分間乾燥させたところ、厚さ4.0μmの光吸収層を形成することができた。

【0146】

【表14】

組成物	重量部
ポリエステル樹脂（東洋紡績（株）製、バイロン200）	20
γ型無金属フタロシアニン	5
2-ブタノン	125

#### 【0147】転写層の形成

実施例6と同様に表9の組成を有する離型剤塗布液を用

いて、厚さ1μmの離型剤層をロールコート法により片面に塗布したPETフィルム（住友スリーエム（株）

製、厚さ0.6mm)の離型剤層を塗布した側を光吸収層に向けて設置した後、1kg/cm<sup>2</sup>のロール圧で光吸収層と転写層を圧着した。

#### 【0148】レーザーによるエッチングレジスト層の作製

転写層を形成した後、半導体レーザー(波長780nm)を非回路部に照射した。次いで転写層とともに、不要な光吸収層を除去した。銅張積層板の銅箔上において、非回路部に光吸収層の残査は確認されなかった。残存する光吸収層で形成されたエッチングレジスト層は、線幅40μmで、サイドエッチング等は確認されず、高い解像性を有していた。

#### 【0149】エッチングおよびエッチングレジスト層剥離

エッチングレジスト層を作製した後、45℃に加熱した市販の塩化第二鉄溶液を60秒間スプレー(スプレー圧

3.0kg/cm<sup>2</sup>)し、露出している銅箔を除去した。続いて、2-ブロピルアルコール/2-ブタノン(重量組成比1/1)に浸漬し、エッチングレジスト層を除去して、プリント配線板を得た。このプリント配線板の銅配線パターンは30±1μmで、途中断線、非回路部への銅の残存等の欠陥は確認されなかった。

#### 【0150】実施例10

##### アルカリ可溶層および光吸収層の作製

実施例1と同様の方法で作製した印刷版用基材(1110×398mm)の表面処理面に表5の塗布液を用いて電着法により塗布後、120℃で15分間乾燥させて、アルカリ可溶層(膜厚2.0μm)を得た。電着法では、対極(負極)として基材と同面積のステンレス板(厚さ2mm)を用い、室温25℃で100mA/dm<sup>2</sup>の直流電圧を25秒間印加した。

【0151】さらに、アルカリ可溶層形成後の基材を表4の組成を有する光吸収層用塗布液を用いて、電着法により塗布し、さらに120℃で25分間乾燥させて、アルカリ可溶層上に厚さ4.0μmのアルカリ可溶性光吸収層を形成した。電着法では、対極(負極)として基材と同面積のステンレス板(厚さ2mm)を用い、室温(25℃)で100mA/dm<sup>2</sup>の直流電流を45秒間印加した。

#### 【0152】転写層の形成

表9の組成を有する離型剤塗布液を用いて、厚さ1μmの離型剤層をロールコート法により片面塗布したPETフィルム(住友スリーエム(株)製、厚さ0.6mm)の離型剤層を塗布した側を光吸収層に向けて設置した後、1kg/cm<sup>2</sup>のロール圧で光吸収層と転写層を圧着した。

#### 【0153】レーザーによる光吸収層の除去

転写層を形成した後、Nd:YAGレーザー(QUANTRONIX社製;MODEL 116)を非画像部に照射して不要な光吸収層を除去した。次いで転写層と

もに、不要な光吸収層を除去した。光吸収層の除去部の断面を顕微鏡で観察したところ、サイドエッチング現象等の解像性の低下は確認されなかった。

#### 【0154】アルカリ可溶層の除去

非画像部の光吸収層を除去した後、2.0%炭酸ナトリウム溶液(温度35℃)を2.0kg/cm<sup>2</sup>でスプレーし、露出したアルカリ可溶層を除去した。アルカリ可溶層と光吸収層からなる画像を顕微鏡で観察したところ、片側約2μmのサイドエッチングが確認されたものの、画像部の欠落、非画像部の汚れ等の欠陥のない画像を得ることができた。

#### 【0155】印刷

上記方法で作製した、アルミ板上に画像を有する印刷版を用いて、オフセット印刷機(ハマダスター600CD)にて印刷を行なったところ、少なくとも8万枚までは印刷物に汚れの発生もなく良好な印刷物が得られた。

#### 【0156】実施例11

##### アルカリ可溶層および光吸収層の作製

実施例1と同様の方法で作製した印刷版用基材(1110×398mm)の表面処理面に表5の塗布液を用いて電着法により塗布後、120℃で15分間乾燥させて、アルカリ可溶層(膜厚2.0μm)を得た。電着法では、対極(負極)として基材と同面積のステンレス板(厚さ2mm)を用い、室温25℃で100mA/dm<sup>2</sup>の直流電圧を25秒間印加した。

【0157】さらに、アルカリ可溶層形成後の基材を表4の組成を有する光吸収層用塗布液を用いて、電着法により塗布し、さらに120℃で25分間乾燥させて、アルカリ可溶層上に厚さ4.0μmのアルカリ可溶性光吸収層を形成した。電着法では、対極(負極)として基材と同面積のステンレス板(厚さ2mm)を用い、室温(25℃)で100mA/dm<sup>2</sup>の直流電流を45秒間印加した。

#### 【0158】レーザー照射による光吸収層の除去

光吸収層を形成した後、Nd:YAGレーザー(QUANTRONIX社製;MODEL 116)を非画像部に照射して不要な光吸収層を除去した。光吸収層の除去部の断面を顕微鏡で観察したところ、サイドエッチング現象等の解像性の低下は確認されなかった。

#### 【0159】アルカリ可溶層の除去

非画像部の光吸収層を除去した後、2.0%炭酸ナトリウム溶液(温度35℃)を2.0kg/cm<sup>2</sup>でスプレーし、露出したアルカリ可溶層を除去した。アルカリ可溶層と光吸収層からなる画像を顕微鏡で観察したところ、片側約2μmのサイドエッチングが確認されたものの、画像部の欠落、非画像部の汚れ等の欠陥のない画像を得ることができた。

#### 【0160】印刷

上記方法で作製した、アルミ板上に画像を有する印刷版を用いて、オフセット印刷機(ハマダスター600C

D)にて印刷を行なったところ、少なくとも8万枚までは印刷物に汚れの発生もなく良好な印刷物が得られた。

#### 【0161】実施例12

##### 貫通孔の作製

紙基材エポキシ樹脂基板の両面に銅箔を張り合わせた両面銅張積層板に、0.4mmφと0.6mmφの貫通孔を100個ずつ開けた後、銅めっき処理（奥野製薬（株）、OPCプロセスM）を行い、貫通孔内部および銅箔表面に8μmの銅めっき層を設けた。

#### 【0162】アルカリ可溶層と光吸収層の形成

上記貫通孔を作製した両面銅張積層板に、表5の組成を有するアルカリ可溶層塗布液を用いて電着法により塗布後、120℃で15分間乾燥させて、アルカリ可溶層（膜厚3.5μm）を得た。電着法では、対極（負極）として銅張積層板のと同面積の銅板（厚さ2mm）を用\*

組成物	重量部
ポリメタクリル酸ラウリル（分子量2.0万）	1.0
ポリ酢酸ビニル／クロトン酸エマルジョン（重量比97／3、分子量8.9万）	6.0
オクタデシルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体（単量体重量比3／1、無水マレイン酸加水分解率54%、重量平均分子量1.3万）	0.05
γ型無金属フタロシアン	1.0
脂肪族炭化水素（出光石油化学（株）製、IPソルベント1620）	4000

#### 【0165】転写層の作製

支持体（ガラス板；厚さ0.2mm）の片面に表10の組成を有する塗液を用いてバーコート法により厚さ20μmの転写層を作製した。この転写層を形成したガラス板を、転写層を光吸収層に向けて転写層と光吸収層間距離が0.1mmになるように設置した。

#### 【0166】レーザーによるエッチングレジスト層の作製

転写層を形成した後、Nd：YAGレーザー（QUANTRONIX社製、MODEL 116）を非回路部に照射して、不要な光吸収層を転写層に転写し、転写層を形成してあるガラス板を外して、除去した。得られたレジスト層は、線幅40μmで、サイドエッチング現象は確認されず、高い解像性を有していた。また、貫通孔内部を顕微鏡で観察したところ、完全にレジスト層が残存していた。

#### 【0167】エッチングおよびエッチングレジスト層剥離

レジスト層を作製した後、実施例2と同様の方法で塩化第二鉄溶液で、露出した銅めっき層および銅箔を除去した。続いて、2%炭酸ナトリウム溶液をスプレーして、レジスト層を除去して、プリント配線板を得た。このプリント配線板の銅配線パターンは40±1μmで、途中断線、非回路部への残存等の欠陥は確認されなかった。また、貫通孔内部の銅も完全に保護されていた。

#### 【0168】実施例13

##### 絶縁性基板の調製

\*い、室温（25℃）で100mA/dm<sup>2</sup>の直流電圧を45秒間印加した。顕微鏡で貫通孔内部を観察したところ、貫通孔壁面にも均一なアルカリ可溶層が形成されていることが確認された。

【0163】さらに、アルカリ可溶層形成後の銅張積層板を表15の組成を有する光吸収層用塗布液を用いて、電着法により塗布し、さらに120℃で25分間乾燥させて、貫通孔内部を含む銅めっき層上に厚さ5.5μmのアルカリ可溶型光吸収層を形成した。電着法では、対極（正極）として上記銅張積層板と同面積の銅板を使い、室温（25℃）で200Vの直流電流を45秒間印加した。

#### 【0164】

##### 【表15】

紙基材エポキシ樹脂板（200×300×1.6mm）に0.4mmφおよび0.6mmφの貫通孔を100個ずつ開けた後、脱脂、コンディショナー処理（奥野製薬（株）；OPC-380コンディククリーンM）を行い、次いでプレディッピング、キャタライジング、アクセラレーティング工程（奥野製薬（株）；OPC-SALM、OPC-80キャタリストM、OPC-555アクセラレーターM）を行って、金属パラジウムを貫通孔を含む両表面に析出させ、アディティブ法によるプリント配線板製造用絶縁性基板とした。

#### 【0169】アルカリ可溶層および光吸収層の形成

上記絶縁性基板の両面に表7の塗布液を用いて、カーテンコート法により塗布後、90℃で10分間乾燥させて、アルカリ可溶層（膜厚5.0μm）を得た。さらに、表2の塗布液を用いて、ロールコート法により塗布後、90℃で10分間乾燥させて、光吸収層（膜厚15μm）を得た。

#### 【0170】転写層の形成

実施例6と同様に表9の組成を有する離型剤塗布液を用いて、厚さ1μmの離型剤をロールコート法により片面に塗布したPETフィルム（住友スリーエム（株）製、厚さ0.6mm）の離型剤を塗布した側を光吸収層に向けて設置した後、1kg/cm<sup>2</sup>のロール圧で光吸収層を転写層を圧着した。

#### 【0171】レーザー照射による光吸収層の除去

転写層を形成した後、半導体レーザー（波長780nm）を回路部に相当する光吸収層に照射した。次いで転

写真とともに、不要な光吸収層を除去した。光吸収層の除去部の断面を顕微鏡で観察したところ、サイドエッチング現象等の解像性の低下は確認されなかった。

#### 【0172】アルカリ可溶層の除去

回路部の光吸収層を除去した後、2.0%炭酸ナトリウム溶液（温度35℃）を2.0kg/cm<sup>2</sup>でスプレーし、露出したアルカリ可溶層を除去した。アルカリ可溶層と光吸収層からなる画像を顕微鏡で観察したところ、片側約3.5μmのサイドエッチングが確認されたものの、画像部の欠落、非画像部の汚れ等の欠陥のない画像を得ることができた。また、貫通孔内にもアルカリ可溶層および光吸収層の残存は確認できなかった。

#### 【0173】プリント配線板の製造

不要なアルカリ可溶層を除去した後、奥野製薬（株）OPC-750無電解銅めっき浴に25℃で1時間浸漬して、無電解銅めっきを行い、厚み約8μmの銅を基材の露出面上に析出させた。この後、3.0%水酸化ナトリウム溶液（40℃、スプレー圧1.0kg/cm<sup>2</sup>）をスプレーして、残存する光吸収層およびアルカリ可溶層を剥離した。得られたプリント配線板の銅回路には途

組成物	重量部
ポリスチレン（重量平均分子量5万）	25
カーボンブラック	6
トルエン	169

#### 【0177】転写層の形成

実施例6と同様に表9の組成を有する離型剤塗布液を用いて、厚さ1μmの離型剤層をロールコート法により片面に塗布したPETフィルム（住友スリーエム（株）製、厚さ0.6mm）の離型剤層を塗布した側を光吸収層に向けて設置した後、1kg/cm<sup>2</sup>のロール圧で光吸収層を転写層を圧着した。

#### 【0178】レーザー照射による光吸収層の除去

転写層を形成した後、半導体レーザー（波長780nm）を回路部に相当する光吸収層に照射した。次いで転写層とともに、不要な光吸収層を除去した。光吸収層の除去部の断面を顕微鏡で観察したところ、サイドエッチング現象等の解像性の低下は確認されなかった。また、貫通孔内にも光吸収層の残存は確認されなかった。

#### 【0179】プリント配線板の製造

不要なアルカリ可溶層を除去した後、奥野製薬（株）OPC-750無電解銅めっき浴に25℃で1時間浸漬して、無電解銅めっきを行い、厚み約8μmの銅を基材の露出面上に析出させた。この後、3.0%水酸化ナトリウム溶液（40℃、スプレー圧1.0kg/cm<sup>2</sup>）をスプレーして、残存する光吸収層およびアルカリ可溶層を剥離した。得られたプリント配線板の銅回路には途中に欠落や、非回路部への銅の析出等の欠陥は確認されなかった。

#### 【0180】

\*中に欠落や、非回路部への銅の析出等の欠陥は確認されなかった。

#### 【0174】実施例14

##### 絶縁性基板の調製

紙基材エポキシ樹脂板（200×300×1.6mm）に0.4mmφおよび0.6mmφの貫通孔を100個ずつ開けた後、脱脂、コンディショナー処理（奥野製薬（株）；OPC-380コンディククリーンM）を行い、次いでブレディッピング、キャタライジング、アクセラレーティング工程（奥野製薬（株）；OPC-SALM、OPC-80キャタリストM、OPC-555アクセラレーターM）を行って、金属パラジウムを貫通孔を含む両表面に析出させ、アディティブ法によるプリント配線板製造用絶縁性基板とした。

##### 【0175】光吸収層の形成

上記絶縁性基板の両面に、表16の塗布液を用いて、ロールコート法により塗布後、90℃で10分間乾燥させて、光吸収層（膜厚20μm）を得た。

##### 【0176】

##### 【表16】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明の画像形成材料、画像形成方法およびプリント配線板の製造方法では、コンピューター・ツウ・プレートに対応したレーザー直接描画法に対応することができ、高い解像性を有する画像またはレジスト層を容易に形成することができる。したがって、ファインパターンを有する印刷版や電子回路等を容易に製造することができる。特に、貫通孔および／または非貫通孔を有する多層プリント配線板を製造するにあたって、サブトラクティブ法ではエッチング工程での孔内の導電層の保護を確実に行うことができ、アディティブ法では導電層形成工程で孔内に確実に導電層を形成することができ、高密度化に対応したプリント配線板を製造することができるという秀逸な効果をもたらす。

#### 40 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成材料の一例を表す概略図

【図2】本発明の画像形成材料の他の例を表す概略図

【図3】本発明の画像形成方法の一例を表す概略図

【図4】本発明の画像形成方法の他の例を表す概略図

【図5】本発明のプリント配線板の製造方法に係わるエッチングレジスト層形成方法の一例を表す概略図

【図6】本発明のプリント配線板の製造方法に係わるエッチングレジスト層形成方法の他の例を表す概略図

【図7】本発明のプリント配線板の製造方法に係わるめ

50 っきレジスト層形成方法の一例を表す概略図

【図8】本発明のプリント配線板の製造方法に係わるめっきレジスト層形成方法の他の例を表す概略図

【図9】本発明のプリント配線板の製造方法に係わるエッチングレジスト層形成方法の一例を表す概略図

【図10】サブトラクティブ法によるプリント配線板の製造方法を表す概略図

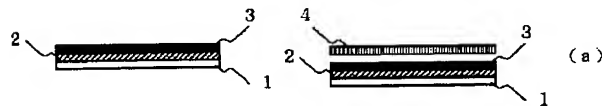
【図11】アディティブ法によるプリント配線板の製造方法を表す概略図

\*【符号の説明】

- 1 基材
- 2 アルカリ可溶層
- 3 光吸収層
- 4 転写層

- 1 R、2 R、1 R' エッチングレジスト層
- 3 R、4 R めっきレジスト層

【図1】



【図2】

(a)

【図3】



【図7】



【図4】



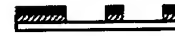
(b)



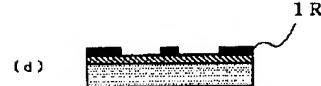
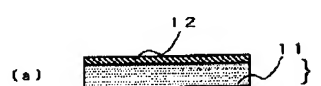
(c)



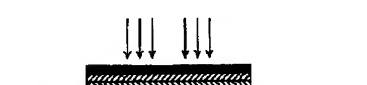
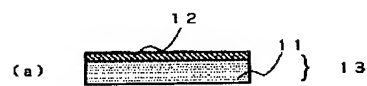
(d)



【図5】

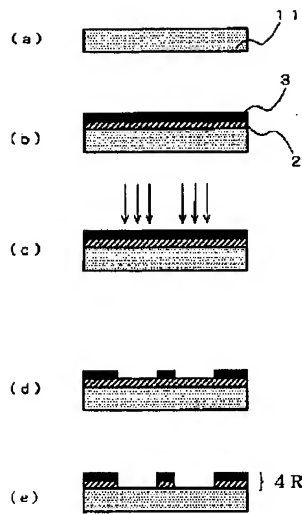


【図6】

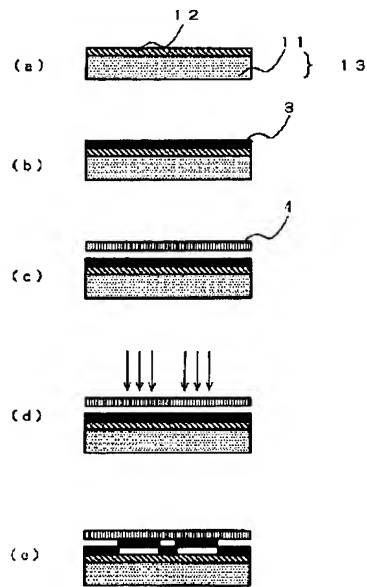




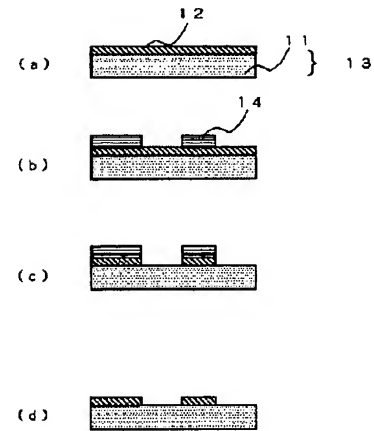
【図8】



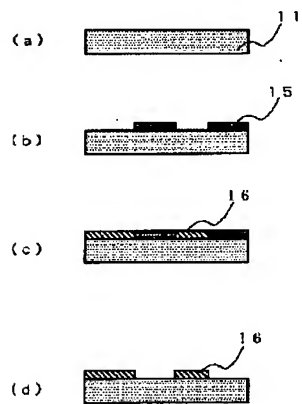
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>H05K 3/00  
3/06

識別記号

片内整理番号

F I

H05K 3/06

技術表示箇所

G  
H  
L  
D  
S

7511-4E

3/18

B41M 5/26

3/18